

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

荒田洋治

NMRの書

丸善株式会社

荒田洋治 (あらた ようじ)
1934 年 岡山市生まれ
1956 年 東京大学医学部薬学科卒業
1960 年 東京大学大学院化学系研究科薬学専門課程修士課程中退
電気通信大学、東京大学理学部を経て
1986 年 東京大学薬学部教授
1994 年 東京大学を定年退官、東京大学名誉教授
機能水研究所 所長を経て、現在、理化学研究所・研究顧問

NMR の 巻

平成 12 年 9 月 25 日 発 行
平成 12 年 12 月 20 日 第 2 刷発行

著 者 荒 田 洋 治

発 行 者 村 田 誠 四 郎

発 行 所 丸 善 株 式 会 社

出版部
〒103-8245 東京都中央区日本橋 2 丁目 3 番 10 号
編集部 電話 (03) 3272-0511 / FAX (03) 3272-0527
営業部 電話 (03) 3272-0521 / FAX (03) 3272-0683
<http://pub.maruzen.co.jp/>
郵便振替口座 00170-5-5

© Yoji Arata, 2000

組版印刷・中央印刷株式会社 / 製本・株式会社 松岳社

ISBN 4-621-04793-0 C3043

Printed in Japan

の共振回路の心臓部に用いられている。水晶発振器は温度による発振周波数の変動が小さい。しかし、温度の変動を最小限に抑え、NMR において要求される周波数の安定性を確保するため、水晶発振器本体は熱浴に収納されている。この条件においては、周波数の安定性は、

$$\begin{aligned} &\leq 3 \times 10^{-9} / \text{day} \\ &\leq 1 \times 10^{-6} / \text{year} \\ &\leq 10^{-4} / 0 \sim 50^\circ \end{aligned} \quad 9.2$$

に保たれる。

水晶発振器は、きわめて Q の高い同調型発振器と考えられ、基準周波数あるいはその整数倍でしか発振できない。したがって、水晶発振器を用いて発振させたのち、周波数シンセサイザーによって望みの周波数に変化させる方式がとられている。周波数シンセサイザーはすべてデジタル回路によって厳密に制御されているため、創り出される周波数はすべて、水晶発振器の周波数と同一の精度をもっている。両者の間の位相関係も厳密に制御されている。ディジタル回路の段階に入れば、周波数の質が温度によって大きく左右されることはない。すなわち、周波数シンセサイザーによって得られる周波数の質は水晶発振器の性能によって決まると考えてよい。現在用いられている周波数シンセサイザーの周波数の精度は 0.001 Hz 、位相の精度は 0.05° である。NMR の測定においては、異なる周波数を高速で切り替える必要があるが、任意の周波数と振幅、任意の位相を設定するための時定数 (settling time) は $0.1 \sim 1$ マイクロ秒程度である。

周波数の絶対値そのものにはさほどの精度が要求されるわけではない。質の高いスペクトルを得るために実際に必要なのは、共振条件を可能な限り一定に保つことである。したがって、NMR 分光計の性能は、マスター発振器である水晶発振器をもとにして周波数シンセサイザーによって作り出される周波数と静磁場のネットワークの安定性にかかっている。この点についてはあとで述べる (→ § 9.5.3)。

9.2.3 パルス RF 磁場の発生と制御

周波数シンセサイザーより合成された周波数 ω_0 をもつ RF 磁場 (ベクトル) B_1 は、

$$B_1(t) = B_1^0 \exp(i\omega_0 t + \phi)$$

のように表現することができる。ここで、 B_1^0 は RF 磁場の振幅、 ϕ は位相である。

RF 磁場は高周波アンプによって増幅される。高分解能 NMR の測定に用いられるパルスの電力は、数十ワットから数百ワット程度である。

パルスの立ち上がり立ち下がりには、可能な限り、鋭いことが望ましい。磁化ベクトルの運動の記述を思い出していただけば、RF 磁場の強度は、ゼロと B_1 の間を鋭く行き来をしているのが理想的である。パルスはゲートの開閉によってつくられる。実際には、ゲートから NMR サンプルに至る間に介在する RF 回路 (高い Q をもつプロンプ、RF フィルター) によってパルスのかたちが決まる。

現在の NMR 分光計は、パルスプログラマーによって厳密に管理されている。ゲートの開閉もコンピュータシステムに内蔵されたパルスプログラマーによって制御される。パルスを発生させるにも、これによって引き起こされる NMR 現象を的確に捉えるにも、パルスプログラマーの正確な動作が前提であり、その変動が起こると、NMR 分光計の機能は毀滅する。この意味では、パルスプログラマーは NMR 分光計の心臓部であり、司令塔である。

以上の点については、コンピュータとの関連であとで議論する (→ § 12.3)。

9.3 プローブ

NMR シグナルの検出は、パルス RF 磁場に対する応答である FID を、超伝導磁石の中心に設置されたプロンプ (probe) によって検出することから始まる。プロンプには、例えば、500 MHz の NMR 分光計であれば、117 テスラの静磁場における Larmor 周波数である 500 MHz にチューニングされた共振回路が組み込まれている。プロンプによる検出のあと、FID はいくつかの段階を経て最終的なスペクトルデータとなる。すでに述べたように、NMR 測定技術の要点は、微弱なシグナルをいかにして高い SN で検出するかにかかっている。高性能のプロンプの設計は、質の高い NMR データを得るための最も重要な因子である。何事によらず、最初が肝心である。NMR データの質もまた、シグナル検出の第一段階に位置するプロンプの検出感度によって決まるといってよい。

プロンプは、FID 検出のための共振回路を中心として組み立てられている。はじめに、共振回路の中心をなす RF コイルのかたちについて述べる。

9.3.1 RF コイルのかたち

(1) サドル型コイルとソレノイド型コイル

現在の高分解能分光計では、特別な場合を除くと、図 9.2 (a) に示すようなかたちのサドル型コイルが用いられる。超伝導磁石の場合には、静磁場は垂直方向を向

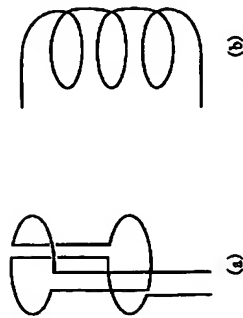


図 9.3 サドル型コイル(a)とソレノイド型コイル(b)の模式図

いている。サドル型コイルの場合には、RF 磁場はコイルの軸と垂直な方向に向いていいる。したがって、垂直方向に置いたサンプル管のまわりのサドル型コイルを巻けば、静磁場に垂直な方向に RF 磁場をかけて測定することができる。

永久磁石や電磁石が用いられた時代の NMR 分光計には、ヘリックス状に巻いた図 9.2 (b) のようなソレノイド型コイルが用いられていた。ソレノイド型コイルの場合には、RF 磁場はコイルの軸方向を向いている。永久磁石や電磁石では、静磁場は水平方向を向いている。したがって、垂直においたサンプル管のまわりに、ソレノイド型コイルを巻けば、RF 磁場と静磁場はたがいにより垂直になる。

ソレノイド型コイルは、サドル型コイルに比べてさまざまな利点をもっている。ソレノイド型コイルの場合には、インピーダンスのコントロールが簡単である。このため、サドル型コイルに比べると、コイルのチューニングの鋭さを決める Q を高めることが容易である。 Q についてはすぐあとで述べる。ソレノイド型コイルのもう一つの利点は、filling factor が大きいことである。Filling factor は、コイルの内部の体積のうち、サンプルがどれくらい割合を占めるかの指標である。ソレノイド型コイルの場合には、サンプルに密着するようにコイルを巻くことができる。これに対して、サドル型コイルの場合には、サンプルの外におかれたガラス管に糊付けされる。このため、サドル型では filling factor が悪く、70% あるいはそれ以下となる。ソレノイド型コイルはまた、RF 磁場を有効に発生させることができるため、ハイパワーの測定により適している。

以上の理由によって、感度を重視する場合には、ソレノイド型コイルの方が有利である。しかし、超伝導磁石の場合、垂直におかれたサンプル管のまわりにソレノイド型コイルを巻くことは実際には不可能である。これにもかかわらず、ソレノイド型コイルが用いられるのは例えば、つぎのような場合である。微量のサンプル溶液を用いて感度よく測定を行うため、特別にデザインしたプローブが用いられる。この場合には、マイクロサンプル管を静磁場に対して、マジックアングルの方向に傾

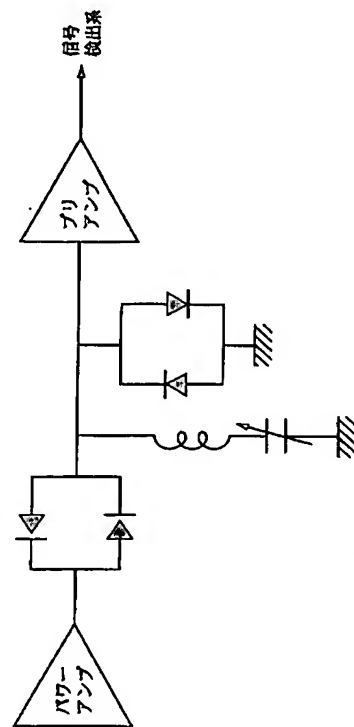
けて配置し、その周りに巻かれたソレノイド型コイルを用いて測定を行う。また、固体高分解能 NMR の測定においては、ソレノイド型コイルが用いられる。

(2) シングルコイルの設計

通常の高分解能 NMR 分光計のプローブでは、1 個のコイルを用いて、スピンの励起とシグナルの検出が行われる。二つの異なる仕事を果たすための切り替えにはクロスダイオード (crossed diode) が用いられる³⁾。2 個のダイオードを極性を逆にして並べたクロスダイオードは、電圧の大きさに応じて高周波をオン (通過)、オフ (阻止) する。励起のためのパルス磁場の強度は 100 ボルト前後である。これに対して、検出されるシグナルの強さはマイクロボルト上の程度である。したがって、図 9.3 に模式的に示したような回路を設計し、注意してマッチングをとってあげれば、1 個のコイルを用いてスピンの励起とシグナルの検出を行うことが可能となる。

すなわち、高周波パルスは、RF コイルに入力されるだけで、レシーバー回路には無関係にグラウンドに落ち、プリアンプが保護される。これに対してコイルに誘起された微弱なシグナルは、クロスダイオードを通れないから、直接、レシーバー回路に入る。これによって、同一のコイルを用いて、励起と検出の使い分けが可能になる。

エレクトロニクスの進歩により、高速のスイッチング素子が開発され、その結果、アンプに組み込まれた高速のゲートによる入出力の制御がクロスダイオード方式に取って代わりつつある。しかし、プリアンプ側のクロスダイオードは、パルスがオフの状態でも PFD を受信する際、パワーアンプのノイズがレシーバーに入り込むことを防ぐ大切な役割がある。

図 9.3 シングルコイルのための回路の設計
文献 3, p. 38, Fig. 3.2 をもとに作成